

補助事業番号 28-142  
補助事業名 平成28年度 ハイドレートヒートポンプ・冷凍機の開発 補助事業  
補助事業者名 慶應義塾大学 理工学部 教授 大村亮

## 1 研究の概要

本事業はクラスレートハイドレートの生成・分解を利用した冷房空調用ヒートポンプ・冷凍機の研究開発である。ハイドレートは氷と同程度の生成・分解熱を有しながら氷点以上の相平衡温度を持つためエネルギー効率改善に期待できる。このようなハイドレートの物性は氷や水に代わる蓄熱媒体、ヒートポンプの作動媒体に利用できる。本事業ではハイドレートヒートポンプ・冷凍機の実現に向けハイドレートの熱力学的物性測定、結晶学的物性解明、結晶学的動特性観察を行った。本事業の成果は国際学術論文として刊行、国際会議において世界に公表された。本事業を通じハイドレートヒートポンプ・冷凍機開発において基盤となりうる知見を得た。

## 2 研究の目的と背景

世界的なエネルギー需要の高まりに伴い再生可能エネルギーの利用に注目が集まっている。これをサポートする役割としての蓄熱空調技術、再生可能エネルギーの有効利用法の一つとしてのヒートポンプの利用が推進されている。蓄熱技術においてはこれまで水や氷が蓄熱媒体として用いられてきたが設備の大型化やエネルギー消費量の増大が課題であった。ヒートポンプにおいては作動媒体として代替フロン、アンモニア等の利用例が多数を占め地球温暖化への影響や安全性について懸念されてきた。さらに従来のヒートポンプは逆ランサイクル型であるため性能向上は困難である。

これらの課題解決のため低環境負荷かつより高効率なシステムが求められている。ハイドレートは水とゲスト物質のみから成る包接化合物であり環境親和性に優れた物質と言える。さらに氷に匹敵する生成・分解熱、氷点以上の相平衡条件といった熱力学的物性を持つ。これらのハイドレートの物性を利用することで従来のシステムが抱える課題を解決することが可能である。ハイドレートヒートポンプ・冷凍機の優位性を実証するために工学的基盤データを習得し得られた知見に基づきシステムの概念設計を行う。

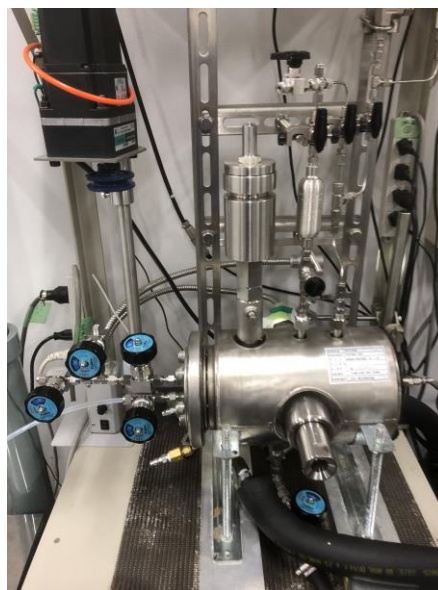
## 3 研究内容 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp/image/JKA.pdf>)

### (1) 熱力学的物性測定に関する研究

ハイドレートの相平衡条件、分解熱測定を行った。さらにハイドレートの生成条件においてゲスト物質の界面張力測定を行った。これらの結果はFluid Phase EquilibriaやThe Journal of Chemical Thermodynamics等に掲載されている。



相平衡条件測定装置



気液界面張力測定装置

### (2) 結晶学的物性解明に関する研究

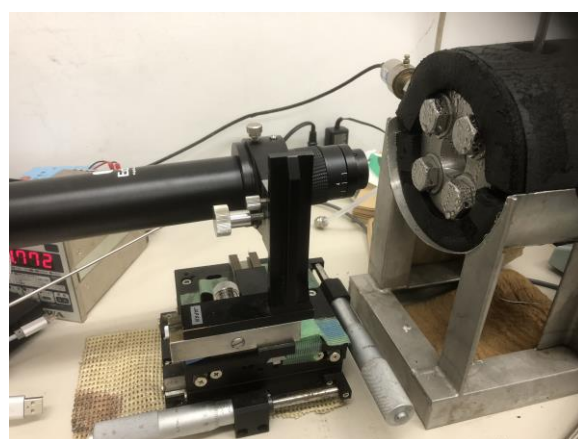
ハイドレートの熱力学的物性に大きく影響を与えると考えられる結晶構造について分子動力学シミュレーションを用いて解析を行った。この結果はThe Journal of Chemical Physicsに掲載されている。

### (3) 結晶学的動特性観察に関する研究

先行研究により明らかとなっているハイドレートの相平衡条件に基づきハイドレートの結晶成長挙動およびモルフォロジーの観察を行った。これらの結果はInternational Journal of Greenhouse Gas Control等に掲載されている。



結晶学的動特性観察装置1



結晶学的動特性観察装置2

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本事業において得られた熱力学および熱工学的知見を利用しハイドレートを作動媒体とする低環境負荷かつ高効率な新規冷房空調用ヒートポンプ・冷凍機の実用化の概念設計が可能となった。本事業のアウトプットに基づき電気・機械メーカーや電力事業者がより詳細な設計と事業性評価を実施できるようになる。さらにハイドレートヒートポンプ・冷凍機が我が国において実用化され省エネや温室効果ガス削減が進展することで社会的なエネルギーの合理的な利用と地球温暖化対策を先導することができる。本事業の成果によりハイドレートヒートポンプ・冷凍機の技術は世界に知ることとなった。本事業の成果は日本のみならず世界で利用されるべき環境・エネルギー技術となるだろう。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまでハイドレートの熱力学的物性測定、結晶学的物性測定、結晶学的動特性観察が行われてきた。これらの研究における物質選定はいわば場当たりのに行われてきたものである。本事業においてハイドレートヒートポンプ・冷凍機開発に向け作動媒体に適切なハイドレートの物性や動特性を明らかにした。ハイドレートの物性はゲスト物質によって大きく異なるため用途に応じたハイドレートの提供の実現が好ましい。本事業においてデータを蓄積したことでハイドレートの物性発現メカニズム解明に一步近づいたものといえる。物性発現の法則性を見出すことができれば場当たりのでない系統的なハイドレートの提供が可能となり、当該技術もより効率的に進展していくものと思われる。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1. Saman Alavi, Ryo Ohmura, “Understanding decomposition and encapsulation energies of structure I and II clathrate hydrates”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 145, 2016, Paper ID. 154708; DOI: 10.1063/1.4964673.
2. Hiroaki Hayama, Kazuki Fukuzawa, Keita Yasuda, Ryo Ohmura, “Interfacial tension between ( methane + ethane + propane ) gas mixture and water from 283.2 K to 298.2 K under up to 10 MPa”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 108, 2017, pp. 71-75; DOI: 10.1016/j.jct.2017.01.007.
3. Yuji Yamauchi, Yuta Arai, Tatsuro Yamasaki, Fuyuaki Endo, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, “Phase equilibrium temperature and dissociation heat of ionic semiclathrate hydrate formed with tetrabutylammonium butyrate”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 441, 2017, pp. 54-58; DOI: 10.1016/j.fluid.2017.02.001.
4. Hironori D. Nagashima, Saman Alavi, Ryo Ohmura, “Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate in the presence of fructose or glucose

- and absence of sugars under freezer conditions”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 54, 2017, pp.332-340; DOI: 10.1016/j.jiec.2017.06.011.
5. Yuji Yamauchi, Tatsuro Yamasaki, Fuyuaki Endo, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, “Thermodynamic Properties of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed with Tetrabutylammonium Propionate”, *Chemical Engineering & Tecnology*, Vol. 40, 2017, pp1810-1816; DOI: 10.1002/ceat.201600459.
  6. Shun Oya, Muhammad Aifaa, Ryo Ohmura, “Formation, growth and sintering of CO<sub>2</sub> hydrate crystals in liquid water with continuous CO<sub>2</sub> supply: implication for subsurface CO<sub>2</sub> sequestration”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 63, 2017, pp386-391; DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.06.007.
  7. Naruki Fukushima, Satoshi Shiratori, Takeshi Makiya, Takashi Murakami, Ryo Ohmura, “Phase equilibrium condition measurements in the clathrate hydrate forming system of (propan-2-ol + carbon dioxide + water) at temperatures between 250.8 K and 265.7 K”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 115, 2017, pp114-118; DOI: 10.1016/j.jct.2017.07.036.
  8. Kazuki Fukuzawa, Kosuke Watanabe, Keita Yasuda, Ryo Ohmura, “Interfacial tension measurements in the (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) gas mixture and water system at temperatures from 271.2 K to 280.2 K and pressures up to 7.0 MPa”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 119, 2018, pp20-25; DOI: 10.1016/j.jct.2017.12.011.
  9. Yuta Arai, Yuji Yamauchi, Hiroki Tokutomi, Fuyuaki Endo, Atsushi Hotta, Saman Alavi, Ryo Ohmura, “Thermophysical property measurements of tetrabutylphosphonium acetate (TBPAce) ionic semiclathrate hydrate as thermal energy storage medium for general air conditioning systems”, *International Journal of Refrigeration*, Vol. 88, 2018, pp102-107; DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2017.12.020.
  10. Yuta Arai, Ryo Ohmura, ”Crystal Growth Observation of Tetrabutylphosphonium Acetate (TBPAce) Hydrate Suitable as Thermal Energy Storage Medium”, *International Journal of Materials Science and Engineering*, just accepted.
  11. Ryo Koyama, Ryo Ohmura “Calorimetric Measurements on Ionic Semiclathrate Hydrate Formed with Tetrabutylammonium Sulfate (TBASO<sub>4</sub>)”, *International Journal of Materials Science and Engineering*, just accepted.

12. Kotaro Nemoto, Hironori D. Nagashima, Ryo Ohmura “Formation, Dissociation and Equilibrium of Argon clathrate hydrate hydrate at temperatures below water freezing point” *International Journal of Materials Science and Engineering*, just accepted.
13. Kazuya Ozawa, Takao Shibata, Ryo Ohmura ”Effects of Water Soluble Guest on Clathrate Hydrate Crystal Growth” *International Journal of Materials Science and Engineering*, just accepted.

#### 7 補助事業に係る成果物

- (1) 補助事業により作成したもの
- (2) (1) 以外で当事業において作成したもの

#### 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 慶應義塾大学工学部大村研究室

(ケイオウギジユクダイガクリコウガクブオオムラケンキュウシツ)

住 所： 〒223-8522

神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

申 請 者： 教授 大村亮 (オオムラリョウ)

担 当 部 署： 学術研究支援課 (ガクジュツケンキュウシエンカ)

E - m a i l： rohmura@mech.keio.ac.jp

U R L： <http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>